

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87946

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 33/14

C 0 8 L 33/14

A 6 1 K 7/06

A 6 1 K 7/06

7/11

7/11

C 0 8 F 220/34

C 0 8 F 220/34

220/36

220/36

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-240489

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月11日

(71) 出願人 000205638

大阪有機化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号

(72) 発明者 奥田 尚宏

大阪府柏原市片山町18-8 大阪有機化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54) 【発明の名称】 整髪用樹脂組成物およびその製法

(57) 【要約】

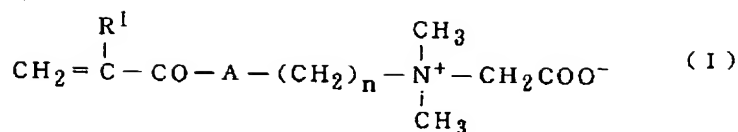
【課題】 すぐれた整髪効果を呈する整髪剤の製造に使用する整髪用樹脂組成物をうる。

【解決手段】 特定のベタイン基含有単量体25～80重量%、特定の3級アミノ基含有単量体5～60重量%および炭素数1～18の脂肪族炭化水素基またはシクロアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系単量体10～60重量%を共重合させてえられた共重合体を含有する整髪用樹脂組成物を製造し、使用する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

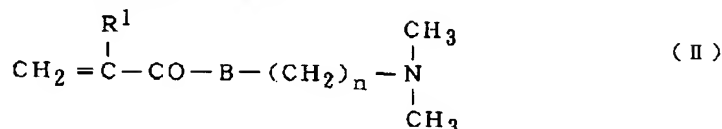
【請求項1】 一般式(I) :



(式中、R¹は水素原子またはメチル基、Aは酸素原子または-NH-基、nは2または3を示す)で表わされるベタイン基含有単量体25～80重量%、一般式(I)

I) :

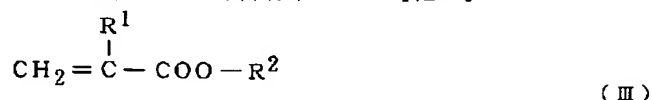
【化2】



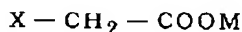
(式中、R¹およびnは前記に同じ、Bは酸素原子または-NH-基を示す)で表わされる3級アミノ基含有単

量体5～60重量%および一般式(III) :

【化3】



(式中、R¹は前記に同じ、R²は炭素数1～18のアルキル基またはシクロアルキル基を示す)で表わされる単量体10～60重量%からえられた共重合体を含有する整髪用樹脂組成物。



(式中、Xはハロゲン原子、Mは水素原子またはアルカリ金属原子を示す)で表わされるハロ酢酸化合物とを非水系溶媒中で加熱して反応させることによりえられたものを脱塩処理してイオン性不純物を除去したものである請求項1記載の整髪用樹脂組成物。

【請求項3】 一般式(I)で表わされるベタイン基含有単量体が、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートと一般式(IV)で表わされるハロ酢酸化合物とを非水系溶媒中で加熱して反応させ、さらに脱塩処理により、イオン性不純物を除去することによりえられたものを含むものである請求項1記載の整髪用樹脂組成物。

【請求項4】 前記共重合体に含まれる3級アミノ基の一部または全部が有機酸により中和されている請求項1、2または3記載の整髪用樹脂組成物。

【請求項5】 前記共重合体に含まれる3級アミノ基の一部または全部が無機酸により中和されている請求項1、2または3記載の整髪用樹脂組成物。

【請求項6】 有機酸がグリコール酸または乳酸である請求項4記載の整髪用樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1記載の一般式(I)で表わされるベタイン基含有単量体25～80重量%、一般式(II)で表わされる3級アミノ基含有単量体5～60重量%および一般式(III)で表わされる単量体10～60

【請求項2】 一般式(I)で表わされるベタイン基含有単量体が、一般式(II)で表わされる3級アミノ基含有単量体と一般式(IV) :

【化4】

(IV)

重量%を親水性溶媒中で共重合させることを特徴とする整髪用樹脂組成物の製法。

【請求項8】 一般式(I)で表わされるベタイン基含有単量体を脱塩処理してイオン性不純物を除去し、共重合に用いる請求項7記載の整髪用樹脂組成物の製法。

【請求項9】 前記共重合体に含まれる3級アミノ基の一部または全部が有機酸または無機塩により中和されている請求項7または8記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は整髪用樹脂組成物を製造し、使用する技術分野に属する。さらに詳しくは、たとえばすぐれた整髪効果を呈する整髪剤の製造に有用な整髪用樹脂組成物を製造し、使用する技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】従来型の整髪用樹脂組成物には、ノニオン系、アニオン系、カチオン系および両性系の樹脂が用いられている。

【0003】ノニオン系樹脂の具体例として、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルピロリドンなどのビニルピロリドン系樹脂があげられる。

【0004】また、アニオン系樹脂の具体例として、

(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重

合樹脂をアルカノールアミンで中和したものがあげられる。

【0005】さらに、カチオン系樹脂の具体例として、ビニルピロリドン-N、N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体のジメチル硫酸塩が知られている。

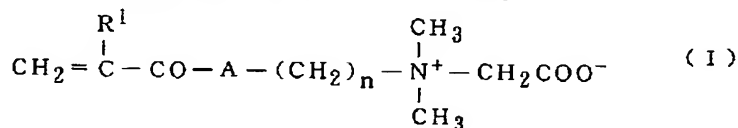
【0006】そして、両性系樹脂の具体例として、特公昭61-57803号公報に記載されているようなN-メタクリロイルオキシエチル-N、N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン-メタクリル酸アルキルエステル共重合体が知られている。

【0007】

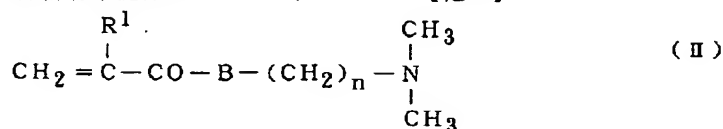
【発明が解決しようとする課題】前記ノニオン系樹脂であるビニルピロリドン系樹脂を整髪用樹脂に使用したばあい、形成される被膜は硬く、フレーキング現象（被膜がフケ状にはがれ落ちる現象）が起こりやすい。また、高湿度下では被膜が吸湿して軟化しやすく、整髪効果が著しく低下する。

【0008】また、前記アニオン系樹脂である（メタ）アクリル酸-（メタ）アクリル酸エステル共重合樹脂をアルカノールアミンで中和したものを使用するばあい、ノニオン系樹脂に比べて湿度の影響は小さいが、樹脂がアニオン性であるために毛髪に対する親和性が低く、また整髪性を高めるために被膜を硬くする必要があり、この結果フレーキング現象が起こりやすい。

【0009】さらに、前記カチオン系樹脂であるビニルピロリドン-N、N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体のジメチル硫酸塩を使用するばあい、毛髪に対する親和力が高く、フレーキング現象が起こりにくい



【0015】（式中、R¹は水素原子またはメチル基、Aは酸素原子または-NH-基、nは2または3を示す）で表わされるベタイン基含有単量体25～80%



【0017】（式中、R¹およびnは前記に同じ、Bは酸素原子または-NH-基を示す）で表わされる3級アミノ基含有単量体5～60%および一般式(III)：



【0019】（式中、R¹は前記に同じ、R²は炭素数1～18のアルキル基またはシクロアルキル基を示す）で表わされる単量体10～60%からえられた共重合体を

が、ノニオン系樹脂のばあいと同様に湿度による影響を受けやすい。

【0010】そして、前記両性系樹脂であるN-メタクリロイルオキシエチル-N、N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン-メタクリル酸アルキルエステル共重合体を使用するばあい、カチオン系樹脂のばあいと同様に毛髪との親和力が比較的高く、フレーキング現象が起こりにくく、整髪性にすぐれているが、毛髪に被膜が形成したばあいの感触や質感が充分満

10

足りくものではない。また、該樹脂の製法によると、3級アミノ基含有樹脂を合成したのち、ハロ酢酸塩で処理し、さらにイオン交換樹脂で処理を行なうことによりイオン性不純物が除去された樹脂をえている。このようにベタイン構造を有する樹脂は、はじめに合成された樹脂が長い合成経路を経るために樹脂が着色したりするなど好ましくない現象が起こるばあいがあり、さらに、樹脂の組成や構造が限定されるものである。

【0011】以上のように、従来から使用されている整髪用樹脂はいずれも改善が望まれている。

20

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは従来から使用されている整髪用樹脂の前記のごとき問題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、特定の共重合体を含む樹脂組成物を用いることにより前記問題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、一般式(I)：

【0014】

【化5】

（重量%、以下同様）、一般式(II)：

【0016】

【化6】

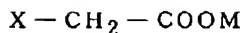
【0018】

【化7】

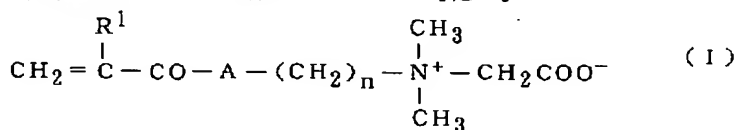
含有する整髪用樹脂組成物（請求項1）、一般式(I)で表わされるベタイン基含有単量体が、一般式(II)で表わされる3級アミノ基含有単量体と一般式(IV)：

50

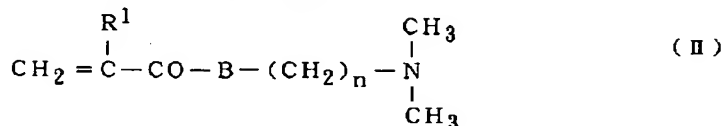
【0020】



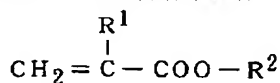
【0021】(式中、Xはハロゲン原子、Mは水素原子またはアルカリ金属原子を示す)で表わされるハロ酢酸化合物とを非水系溶媒中で加熱して反応させることによりえられたものを脱塩処理してイオン性不純物を除去したものである請求項1記載の整髪用樹脂組成物(請求項2)、一般式(I)で表わされるベタイン基含有単量体が、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートと一般式(IV)で表わされるハロ酢酸化合物とを非水系溶媒中で加熱して反応させ、さらに脱塩処理によりイオン性不純物を除去することによりえられたものを含むものである請求項1記載の整髪用樹脂組成物(請求項3)、前記共重合体に含まれる3級アミノ基の一部または全部が有機酸により中和されている請求項1、2または3記載の整髪用樹脂組成物(請求項4)、前記共重合体に含まれる3級アミノ基の一部または全部が無機酸により中和されている請求項1、2または3記載の整髪用樹脂組成物(請求項5)、有機酸がグリコール酸または



【0024】(式中、R¹は水素原子またはメチル基、Aは酸素原子または-NH-基、nは2または3を示す)で表わされるベタイン基含有単量体(以下、ベタイン基含有単量体(I)ともいう)25~80%、一般式



【0026】(式中、R¹およびnは前記に同じ、Bは酸素原子または-NH-基を示す)で表わされる3級アミノ基含有単量体(以下、3級アミノ基含有単量体(II



【0028】(式中、R¹は前記に同じ、R²は炭素数1~18のアルキル基またはシクロアルキル基を示す)で表わされる単量体(以下、単量体(III)ともいう)10~60%からえられた共重合体(以下、共重合体(A)ともいう)が含有されている。なお、共重合体(A)中にそれぞれ複数個含まれるR¹およびR²は、いずれも同じである必要はない。

【0029】共重合体(A)を構成するベタイン基含有単量体(I)は、分子内塩構造(ベタイン構造)を有するため、アニオン性基を有するばあいのように酸性で不溶化することではなく、全pH域で共重合体(A)に水溶

【化8】

(IV)

乳酸である請求項4記載の整髪用樹脂組成物(請求項6)、請求項1記載の一般式(I)で表わされるベタイン基含有単量体25~80%、一般式(II)で表わされる3級アミノ基含有単量体5~60%および一般式(III)で表わされる単量体10~60%を親水性溶媒中で共重合させることを特徴とする整髪用樹脂組成物の製法(請求項7)、一般式(I)で表わされるベタイン基含有単量体を脱塩処理してイオン性不純物を除去し、共重合に用いる請求項7記載の整髪用樹脂組成物の製法(請求項8)、前記共重合体に含まれる3級アミノ基の一部または全部が有機酸または無機酸により中和されている請求項7または8記載の製法(請求項9)に関する。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の整髪用樹脂組成物には、一般式(I)：

【0023】

【化9】

(II)：

【0025】

【化10】

I)ともいう)5~60%および一般式(III)：

【0027】

【化11】

(III)

性を付与することができる。

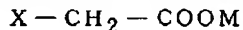
【0030】また、共重合体(A)を構成する3級アミノ基含有単量体(II)は、共重合体(A)が形成する被膜を柔軟にし、さらに中和により生じたアンモニウム塩は毛髪との親和性が強く、フレーキング現象を抑えることができる。

【0031】さらに、共重合体(A)を構成する単量体(III)は、共重合体(A)が形成する被膜に耐水性を付与し、高湿度下における整髪力を高めることができる。また、炭素数の大きい脂肪酸炭化水素基を有する単量体(III)は、共重合体(A)のLPGガスやフロン

ガスなどに対する相溶性を良くする傾向がある。

【0032】共重合体(A)を構成する成分は、ベタイン基含有単量体(I)、3級アミノ基含有単量体(II)および単量体(III)を必須成分とするが、必要に応じて、えられる被膜に適度の柔軟性を与えたり適度の硬度を与えたり、さらには他の特性を与えるために、他の重合性ビニル系単量体を共重合成分として使用してもよい。

【0033】共重合体(A)を構成するベタイン基含有単量体(I)の全単量体に対する割合は、25%以上で、30%以上が好ましく、また、80%以下で、75%以下が好ましい。ベタイン基含有単量体(I)の使用割合が25%未満のばあいには、えられる共重合体の被膜が水に難溶で洗髪の際、洗浄が困難となるだけでなく、被膜の滑り感がわるくなり、きしみ感などの原因となる。また、80%をこえるばあいには、吸湿性が高く



【0037】(式中、Xは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、Mは水素原子またはナトリウム原子、カリウム原子などのアルカリ金属原子を示す)で表わされるハロ酢酸化合物、たとえばモノクロロ酢酸カリウム、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノプロモ酢酸カリウム、モノプロモ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸、モノプロモ酢酸などと非水系溶媒中、たとえばアルコール溶媒(メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールなど)中で65~100℃で反応させることにより行なうことができる。この際無機塩の沈殿が生成するが、必要に応じて過処理により、無機塩を除去してもよい。

【0038】また、共重合体(A)はエアゾールの形で使用されることがあり、無機塩などのイオン性不純物が少量含まれるばあいには、エアゾール缶の腐食やノズルのつまりが起る可能性がある。このため、さらにイオン性不純物の除去が必要なばあいには、イオン交換樹脂処理または電気透析処理を行なうことができる。

【0039】前記3級アミノ基含有単量体を一般式(IV)で表わされるハロ酢酸化合物でベタイン化したベタイン基含有単量体(I)の具体例としては、たとえばN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどの3級アミノ基含有単量体をモノクロロ酢酸カリウム、モノクロロ酢酸ナトリウム、モノプロモ酢酸カリウム、モノプロモ酢酸ナトリウム、モノクロロ酢酸またはモノプロモ酢酸でベタイン化したものがあげられる。これらのうちではN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートまたはN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドをモノクロロ酢酸カリ

なり、毛髪への塗布時にブロッキング感を呈するようになり、整髪力も減少する。

【0034】ベタイン基含有単量体(I)の例としては、たとえばN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどの3級アミノ基含有単量体(共重合体(A)を構成する3級アミノ基含有単量体(II)と同じもの)をベタイン化することにより行うことができる。

【0035】前記ベタイン化は、たとえば一般式(V)：

【0036】

【化12】

(IV)

ウム、モノクロロ酢酸ナトリウムまたはモノクロロ酢酸(ハロ酢酸化合物)でベタイン化したものが、工業的に安価に製造できる点から好ましい。

【0040】これらのベタイン基含有単量体(I)は、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0041】共重合体(A)を構成する3級アミノ基含有単量体(II)の全単量体に対する割合は、5%以上で、さらには10%以上が好ましく、60%以下で、さらには50%以下が好ましい。3級アミノ基含有単量体(II)の使用割合が、5%未満のばあいには、えられる共重合体(A)の柔軟性が低下し、3級アミノ基が少ないために中和により生じるアンモニウム塩の量が少なくなり、フレーキング現象が起こりやすくなる。また、所望の水溶性をうることが困難になるため、共重合体(A)の毛髪からの除去が困難になる。一方、60%をこえるばあいには、毛髪に形成される被膜の滑り感がわるくなる。また、共重合体(A)がつくる被膜が柔らかくなり過ぎ、毛髪への塗布時にブロッキング感を呈するようになる。

【0042】3級アミノ基含有単量体(II)の具体例としては、たとえばN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどがあげられる。これらのうちではN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドが工業的に安価に入手できる点から好ましい。

【0043】これらの3級アミノ基含有単量体(II)は単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよ

い。

【0044】共重合体 (A) 中に含まれる 3 級アミノ基含有単量体 (II) に由来する 3 級アミノ基を無機酸または有機酸で中和するばあいには、ベタイン基含有単量体 (I) のばあいと同様に、共重合体 (A) に水溶性を付与することができる。

【0045】3 級アミノ基の中和率は 10 mol % 以上、さらには 15 mol % 以上、とくには 20 mol % 以上が好ましく、100 mol % 以下、さらには 80 mol % 以下、とくには 70 mol % 以下が好ましい。中和率が低いばあいには、共重合体 (A) の水溶性が低下するだけでなく、毛髪との親和性が弱くなる。また、未中和のときには、3 級アミノ基の塩基性が強く共重合体 (A) の水溶液の pH 値が高くなるため、適度に中和を行なうことが毛髪の保護のためにも好ましい。また、中和率が高いばあいは、共重合体 (A) の水溶性が高くなり、洗髪性が向上するが、逆に高湿度下における整髪力が低下する傾向が生じる。このため目的に応じて中和率を選択するのが好ましい。また、3 級アミノ基の中和により、毛髪上に形成する被膜の光沢および艶、さらには自然な風合いが向上する。

【0046】3 級アミノ基の中和は重合反応前に行なってもよく、反応中に行なってもよく、反応後に行なってもよい。

【0047】3 級アミノ基の中和に使用する無機酸としては、たとえば塩酸、硫酸、リン酸などが、また有機酸としては、たとえば酢酸、グリコール酸、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、酒石酸、クエン酸、マレイン酸、リンゴ酸などがあげられる。この中では、有機酸が整髪時の風合いがよくなる傾向があるため好ましい。また、有機酸の中ではグリコール酸、乳酸が、より柔軟な被膜を形成するため好ましい。

【0048】共重合体 (A) を構成する単量体 (III) の全単量体に対する割合は、10 % 以上で、15 % 以上が好ましく、60 % 以下で、55 % 以下が好ましい。単量体 (III) の使用割合が 10 % 未満のばあいには、えられる共重合体 (A) の耐水性が低下し、60 % をこえるばあいには、えられる共重合体 (A) に所望の水溶性を付与することができなくなり、毛髪に付着した被膜の除去が難しくなる。

【0049】単量体 (III) の具体例としては、たとえば一般式 (III) における R^2 が炭素数 1~18 のアルキル基の例にあたるメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレートなどや、一般式 (III) における R^2 がシクロアルキル基の例にあたる

シクロヘキシル (メタ) アクリレートなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちでは R^2 の炭素数が 4 以上のアルキル基の単量体 (III) が、共重合体 (A) の耐水性を向上させ、LP ガスなどとの相溶性が向上する点から好ましい。また、炭素数 18 のアルキル基の単量体 (III) の併用は整髪力を向上することができるので好ましい。

【0050】これらの単量体 (III) は単独で用いてもよく 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0051】共重合体 (A) の共重合成分として必要により使用される重合性ビニル系単量体は、任意成分であるため用いなくてもよいが、重合性ビニル系単量体が有する性質を充分に発現させるためには、全単量体に対する割合が 5 % 以上、さらには 10 % 以上が好ましく、えられる共重合体 (A) の水溶性または毛髪上の被膜の滑り感を阻害しないためには 30 % 以下、さらには 25 % 以下が好ましい。

【0052】重合性ビニル系単量体の具体例としては、たとえばアクリロニトリル、ダイアセトンアクリルアミド、(メタ) アクリルアミド、スチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、*N*-ビニルピロリドン、*N*-オクチルアクリルアミド、*N*-*t*-ブチルアクリルアミドなどがあげられる。これらのうちではヒドロキシエチル (メタ) アクリレートおよびメトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレートが共重合体 (A) にトリートメント効果を付与する点から好ましい。これらの単量体は単独で用いてもよく 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0053】前記共重合成分の共重合は、ベタイン基含有単量体 (I) が均一に溶けやすい親水性溶媒中に行なうのが望ましい。

【0054】前記親水性溶媒としては、炭素数 1~4 のアルコール、炭素数 3~4 のケトン、これらと水との混合物がベタイン基含有単量体 (I) を良好に溶解するため好ましい。前記炭素数 1~4 のアルコールおよび炭素数 3~4 のケトンの具体例としては、たとえばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトンなどがあげられる。これらのなかでは、エタノールまたは水とエタノールとの混液 (水 5~30 % とエタノール 70~95 % の混液) が、本発明の樹脂組成物が化粧料の用途に使用される点から一般的に好ましい。

【0055】また、前記共重合成分の共重合時に用いられる親水性溶媒の使用量は、共重合成分の濃度が 10 %

以上、さらには15%以上、また、70%以下、さらには65%以下となるように使用するのが好ましい。共重合のときの共重合成分の濃度が低すぎるばあいには、えられる共重合体の分子量が小さくなり、整髪力が低下する傾向にある。また、濃度が高すぎるばあいには、共重合成分が均一に溶解しにくくなるため、所望の物性を有する共重合体をうる事が困難になる傾向にある。

【0056】また、前記共重合成分の共重合法としては、通常の溶液重合法、たとえば単量体を前記溶媒に溶解し、重合開始剤を添加し、チッ素気流下に加熱攪拌するなどの方法により行なわれる。

【0057】重合条件は適宜選択すればよいが、たとえば重合温度として通常40～120℃の範囲が、使用する溶媒の種類や重合開始剤の種類に応じて選択される。

【0058】重合開始剤としては、たとえば t -ブチルパーオキシベンゾエイト、 t -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサネート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシピバレート、 t -ブチルパーオキシネオデカネートなどの過酸化化合物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ化合物などが適宜使用される。また、その使用量は一般的に全単量体に対して0.01～5%である。

【0059】また、共重合に使用される単量体は、全量を重合当初から存在させてもよく、単量体の種類ごとにまたは少量ずつ分割添加してもよい。

【0060】このようにしてえられる共重合体(A)の粘度平均分子量は、5000～100万、さらには2万～30万である。

【0061】本発明の整髪用樹脂組成物は、共重合体(A)を含有し、さらに水、親水性溶媒または水と親水性溶媒との混合溶媒を含有する組成物である。

【0062】本発明の整髪用樹脂組成物は、一般的に共重合時に使用される溶媒に共重合体(A)を溶解させた形で提供されるが、使用状態によっては他の溶媒で希釈あるいは置換することができる。また通常2～60%の濃度の共重合体(A)を含有する溶液で提供されるが、必要に応じて溶媒を除去した固形分の形であってもよい。

【0063】本発明の整髪用樹脂組成物は、たとえばヘアスプレー、セットローション、ジェル、シャンプー、リンスなどの毛髪化粧料として使用することができる。これらは水溶液、水性アルコール溶液、乳濁液、クリーム、ゲルなどの各種剤型で用いることができる。

【0064】本発明の整髪用樹脂組成物はすぐれた整髪効果を有するため、とくにヘアスプレーおよびセットローションなどに好適に使用される。とくに、本発明の樹脂組成物を親水性溶媒、とくに炭素数1～4のアルコールまたは炭素数3～4のケトンなどに溶解し、噴射剤とともに容器内に加圧封入してエアゾール化整髪剤として

用いるのが好ましい。噴射剤としては、一般に液化石油ガス(LPG)、ジメチルエーテル、フロンガスなどが用いられる。また樹脂に両性系である水溶性部分が含まれるため、添加剤による樹脂または添加物の変質が起りにくい。添加剤としては、たとえば高級アルコールエステル、グリセリン、ポリエチレングリコールなどの可塑剤、シリコンオイルなどの艶出剤、その他適宜、香料、着色剤、毛髪栄養剤などの添加を行なってもよい。一般的なヘアスプレーの組成の一例を示せば、噴射剤(LPG)45～60%、樹脂(固形分)2～10%、エタノール30～50%、艶出剤0.1～1%、可塑剤1～3%などである。

【0065】また、一般的なセットローションの組成の一例を示せば、樹脂(固形分)2～10%、エタノール20～40%、精製水50～70%、艶出剤0.1～1%、可塑剤1～3%などである。

【0066】また、本発明の整髪用樹脂組成物をエアゾール化整髪剤として用いるばあいには、イオン性不純物によるエアゾール缶の腐食およびノズルなどのつまりを防ぐためにも、脱塩処理された樹脂組成物を使用するのが好ましい。本発明の製法はこのような樹脂組成物を簡便に製造する方法を提供するものである。

【0067】

【実施例】つぎに本発明の整髪用樹脂組成物およびその製法を実施例に基づいて説明する。

【0068】合成例1

クロロ酢酸47.3部(重量部、以下同様)(0.5mol)をエタノール100部に溶解させた溶液に、水酸化カリウム(含量85%)33部(0.5mol)をエタノール150部に溶解させた溶液を氷冷下(10℃以下)で攪拌しながら滴下した。滴下と同時に、クロロ酢酸カリウムの沈殿が生成した。この沈殿を減圧濾過し、イソプロピルアルコールですすぎ洗いしたものをつぎの反応に使用した。

【0069】先に調製したクロロ酢酸カリウム(イソプロピルアルコールの湿結体)の全量を、コンデンサー、温度計および攪拌器を装備した反応器に加え、さらに、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート78.5部(0.5mol)およびイソプロピルアルコール50部を加えて攪拌し、クロロ酢酸カリウムを均一に分散させた。ついで、大気雰囲気下、75℃で10時間反応させた。

【0070】反応後、反応液を氷冷し、加圧濾過により反応で生成した塩化カリウムを除去した。

【0071】えられた溶液を濃縮器に入れ、大気雰囲気下、十分に攪拌しながらイソプロピルアルコールを除去した。イソプロピルアルコールの除去後しばらく放置すると白色の粗結晶(融点79.5℃)になった。えられた粗結晶の収量は111.1部であり、 $^1\text{H-NMR}$ および $^{13}\text{C-NMR}$ をJOEL-GSX-270FT-N

MR スペクトルメーター（日本電子（株）製）での分析の結果、N-メタクリロイルオキシエチル-N, N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタインであることを確認した。また、化粧品原料基準の強熱残分試験法（第1法）による強熱残分の測定の結果、灰分 1.1% であった。

【0072】 つぎに、えられた粗結晶の脱塩処理を行なった。まず、えられた粗結晶 100 部をイソプロピルアルコール 400 部に溶解し、不溶分をろ過により取り除いた溶液を、再生済みカチオン交換樹脂（オルガノ

（株）製のアンバーリスト 15E、再生後系内をイソプロピルアルコール洗浄したもの） 100 ml を充填したカラムに通し、さらに再生済みアニオン交換樹脂（オルガノ（株）製のアンバーリスト A-21、再生後系内をイソプロピルアルコール洗浄したもの） 100 ml を充填したカラムに通して処理した。処理した溶液を濃縮器に入れ、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.5 部を加えたのち、大気雰囲気下で濃縮したのちアセトン 200 部を加え、晶析を行ない、ろ過、乾燥により白色の結晶 83 部をえた。えられた結晶は、110℃ で 3 時間放置すると 7.7% の重量を減ずるものであり、灰分は 0.1% 以下で、Cl イオン濃度 60 ppm であった。

【0073】 以後、このようにしてえられた結晶をベタイン基含有単量体（I-1）として使用した。

【0074】 合成例 2

合成例 1 と同様にして、白色の粗結晶をえた。灰分は 1.3% であった。つぎに、えられた粗結晶の脱塩処理を行なった。まず、えられた粗結晶 100 部をイソプロピルアルコール 380 部と水 20 部の混合液に溶解し、この溶液（脱塩液）を電気透析した。電気透析装置はアイオニクス社製 Medi mat 220 を用いた。

【0075】 このときのセル構成は 220 cm² × 10 セルペアー（カチオン交換膜 CR 61、アニオン交換膜 AR 103 で、印加電圧は 15 V 定電圧で行なった。

【0076】 また、濃縮液に蒸留水を電極液に 0.1 mol/l の Na₂SO₄ 溶液を各 2 リットルずつ用いた。脱塩液、濃縮液、電極液は独立してポンプで循環させ、3 時間脱塩した。

【0077】 脱塩後の脱塩液をエアーを少量ふき込みながら減圧で濃縮し、アセトン 200 部を加え、晶析を行ない、ろ過、乾燥により白色の結晶 93 部をえた。えられた結晶は 110℃ で 3 時間放置すると、7.7% の重量を減ずるものであり、灰分は 0.1% 以下で Cl イオン濃度は 100 ppm であった。

【0078】 合成例 3

特開昭 56-51737 号公報に記載の合成例 1 と同様にしてベタイン基含有単量体（I-2）を合成した。

【0079】 すなわち、反応容器にクロロ酢酸 94.5 部（1.0 mol）、メタノール 350 ml を入れ、氷水中で冷却しながら攪拌した。これにナトリウムメチラ

ートの 28% メタノール溶液 193 g を、系内の温度が 30℃ をこえないように徐々に滴下した。つぎに、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド 156.2 g（1.0 mol）とメタノール 300 ml との混合溶液を加えた（このとき、フェノチアジン 0.5 g を加えておいた）。そののち、系内の温度が約 60℃ になるように加熱し、10 時間攪拌を続けた。反応終了後、生成した塩化ナトリウムを除去し、多量のアセトン中で結晶化させた。えられた結晶の収量は 145 g であり、¹H-NMR および ¹³C-NMR の分析の結果、N-メタクリロイルイミノプロピル-N, N-ジメチルアンモニウム- α -N-カルボキシベタインであることを確認した。また、灰分は 3.0% であった。また必要に応じて、合成例 2 と同様に脱塩処理を行なうことができ、灰分は 0.1% 以下で Cl イオン濃度は 130 ppm であった。

【0080】 実施例 1

コンデンサー、温度計、チッ素導入管および攪拌器を装備した反応器に、合成例 1 で合成したベタイン基含有単量体（I-1）45 部、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート 25 部、ラウリルメタアクリレート 5 部、トリデシルメタアクリレート 5 部、ステアリルメタアクリレート 20 部およびエタノール 233 部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.2 部を加え、チッ素気流下、70℃ で 10 時間重合反応を行ない、共重合体溶液をえた。減圧濃縮あるいはエタノールで希釈することにより樹脂含量を調節し、30% の未中和の共重合体を含むエタノール溶液をえた。

【0081】 ウベローデ粘度計を用い粘度平均分子量を求めたところ、分子量 83000（ポリビニルピロリドン換算）であった。

【0082】 えられた未中和の共重合体エタノール溶液を蒸留水で 10 倍に希釈したときの外観を観察し、pH 値の測定を行なった。結果を表 1 に示す。

【0083】 また、えられた未中和の共重合体エタノール溶液 10 部を蒸留水で 10 倍に希釈し、共重合体中の 3 級アミンの 50 mol% を表 1 に記載の中和剤で中和したときの外観を目視で観察し、pH 値の測定を行なった。また、下記方法による感触試験を行なった。結果を表 1 に示す。

【0084】（外観）外観を目視で観察し、下記の基準で判定した。

【0085】

A：透明である。

B：ほぼ透明である。

C：ややカスミがある。

D：濁りがある。

【0086】（感触試験）前記の中和後の希釈水溶液に長さ 25 cm、重さ 2 g の毛髪束を浸し、過剰の溶液を指でしごき除去し、まっすぐにして乾燥させた。乾燥

した毛髪の束の感触を指で下記の基準で判定した。

【0087】

A：しなやかで滑り感のある被膜が形成されている。

B：やや硬く、滑り感のある被膜が形成されている。

C：硬く、滑り感のある被膜が形成されている。

D：硬く、きしみ感のある被膜が形成されている。

【0088】実施例2

コンデンサー、温度計、チッ素導入管および攪拌器を装備した反応器に、合成例1で合成したベタイン基含有単量体（I-1）55部、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート15部、ステアシルメタアクリレート30部およびエタノール233部、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル0.3部を加え、チッ素気流下70℃で10時間重合反応を行ない、共重合体溶液をえた。減圧濃縮あるいはエタノールで希釈することにより樹脂含量を調節し、30%の中和共重合体を含むエタノール溶

表 1

実施例番号			1				2			
中和前	特性	pH 値	10.0				9.8			
		外観	C				B			
中和後	中和剤（部）	硫酸	0.12	-	-	-	0.07	-	-	-
		リン酸	-	0.08	-	-	-	0.05	-	-
		グリコール酸	-	-	0.18	-	-	-	0.11	-
		乳酸	-	-	-	0.21	-	-	-	0.13
	特性	pH 値	6.9	7.7	6.5	6.8	6.8	7.5	6.5	6.7
		外観	A	A	A	A	A	A	A	A
		感触試験	B	B	A	A	B	B	A	A

【0093】以上の結果より、未中和の共重合体を水で希釈したばあい、pH値が10付近で高いものであった。外観もややわるく、水溶性が少し足りないものであった。中和することにより、pH値が中性領域となり、また水溶性が補われ外観もよくなった。

【0094】実施例3～7

コンデンサー、温度計、チッ素導入管および攪拌器を装備した反応器に、表2に示すように合成例1、3で合成したベタイン基含有単量体（I-1）、（I-2）、3級アミノ基含有単量体、アルキル基含有単量体（単量体（III）に対応）、エタノール、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を加え、チッ素気流下で10時間加熱し、共重合体溶液をえた。減圧濃縮あるいはエタノールで希釈することにより樹脂含量を調節し、30%の未中和の共重合体を含むエタノール溶液をえた。

【0095】えられた未中和の共重合体エタノール溶液をグリコール酸で中和した。このときの3級アミノ基の中和率（mol%）および要したグリコール酸の量（部）を表2に示す。

【0096】えられた中和後の共重合体の粘度平均分子

液をえた。

【0089】ウベローデ粘度計を用い、粘度平均分子量を求めたところ、分子量70000（ポリビニルピロリドン換算）であった。

【0090】実施例1と同様にして、えられた未中和の共重合体エタノール溶液を蒸留水で10倍に希釈したときの外観を観察し、pH値の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0091】また、実施例1と同様にしてえられた未中和の共重合体エタノール溶液10部を蒸留水で10倍に希釈し、共重合体中の3級アミンの50mol%を表1に記載の中和剤で中和したときの外観を目視で観察し、pH値の測定および感触試験を行なった。結果を表1に示す。

【0092】

【表1】

量を、ウベローデ粘度計を用いてポリビニルピロリドン換算で求めた。また、中和後の共重合体エタノール溶液を用い、水で10倍に希釈したときの外観である水溶状態およびpH値、整髪力、フレーキングを下記方法によって評価した。結果を表2に示す。

【0097】（水溶状態）共重合体エタノール溶液を水で10倍に希釈したときの外観を観察し、下記の基準で判定した。

【0098】

A：透明で良好である。

B：ほぼ透明である。

C：ややカスミがある。

D：濁りがある。

【0099】（pH値）共重合体エタノール溶液を水で10倍に希釈したときのpHを測定した。

【0100】（整髪力）共重合体エタノール溶液10gをエタノール50gで希釈し、試験液を作った。これを長さ25cm、重量2gの毛髪の束に均一に塗布し、軽くしごいたのちに1.2cm径のカーラーに巻き、乾燥後、30℃、90%RHに調湿された雰囲気下につるし、カールリテンションを測定し、下記の基準で測定し

た。

【0101】

【数1】

$$\text{カルリテンション (\%)} = \frac{25 - L1}{25 - L0} \times 100$$

【0102】

L0: 調湿条件に置く前のカールの全長

L1: 調湿条件のもとに3時間吊りしたときのカールの全長

A: 80%以上で良好である。

B: 75%以上ではほぼ良好である。

C: 70%以上でやや不良である。

D: 70%未満で不良である。

【0103】(フレーキング) 整髪力評価と同様に作製した毛髪の束をまっすぐに乾燥させ、黒板の上で櫛でといったあいのフレーキング現象を目視で観察し、下記の基準で評価した。

【0104】

A: 粉噴きが観察されない。

B: わずかに粉噴きが観察される。

C: 粉噴きが目立つ。

D: 著しく粉噴きが目立つ。

【0105】実施例8

コンデンサー、温度計、チッ素導入管および攪拌器を装備した反応器に、合成例1で合成したベタイン基含有単量体(I-1) 45部、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート25部、ラウリルメタクリレート5部、トリデシルメタクリレート5部、ステアリルメタクリレート20部、グリコール酸3部(N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートに対して25mol%に相当)、エタノール233部および2, 2'-アゾビスイ

ソプチロニトリル0. 1部を加え、チッ素気流下、80℃で10時間重合反応を行ない、中和共重合体溶液をえた。減圧濃縮あるいはエタノールで希釈することにより、30%の中和共重合体を含むエタノール溶液をえた。ウベローデ粘度計を用い粘度平均分子量を求めたところ、分子量98000(ポリビニルピロリドン換算)であった。

【0106】えられたエタノール溶液を用いて実施例3と同様にして評価を行なった。結果を表2に示す。

10 【0107】実施例9~13

実施例8と同様にして、表2に示す組成で共重合を行ない、中和された共重合体を含む30%のエタノール溶液をえた。

【0108】えられたエタノール溶液を用いて実施例3と同様にして評価を行なった。結果を表2に示す。

【0109】比較例1

コンデンサー、温度計、チッ素導入管および攪拌器を装備した反応器に、合成例1で合成したベタイン基含有単量体(I-1) 45部、n-ブチルメタクリレート35部、ステアリルメタクリレート20部、エタノール233部および2, 2'-アゾビスイソプチロニトリル0. 1部を加え、チッ素気流下、80℃で10時間重合反応を行ない、共重合体をえた。減圧濃縮あるいはエタノールで希釈することにより、30%の共重合体を含むエタノール溶液をえた。ウベローデ粘度計を用い粘度平均分子量を求めたところ、分子量88000(ポリビニルピロリドン換算)であった。

【0110】えられたエタノール溶液を用いて実施例3と同様にして評価を行なった。結果を表2に示す。

20 【0111】

【表2】

30

実施例番号		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	比較例1
組成 (部)	ベタイン基含有単量体 (I-1)	43	42	40	55	55	45	45	35	40	42	30	45
	ベタイン基含有単量体 (I-2)	-	-	5	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	10	10	25	15	15	25	25	20	15	10	20	-
	N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
	メチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-
	エチルメタクリレート	12	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
	n-ブチルメタクリレート	-	28	10	-	-	-	-	-	-	28	-	35
	n-ブチルアクリレート	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	イソブチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
	ラウリルメタクリレート	-	-	-	-	-	5	-	10	3	-	-	-
	トリデシルメタクリレート	-	-	-	-	-	5	-	-	2	-	-	-
	ステアリルメタクリレート	35	20	15	30	-	20	20	20	25	20	25	20
	イソステアリルメタクリレート	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
	AIBN (%)	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1
特性	(重合条件)												
	重合濃度 (%)	30	30	30	20	30	30	50	30	30	30	30	30
	重合温度 (°C)	65	60	70	70	80	80	65	70	80	80	80	70
	中和率(mol%)	60	40	25	20	25	25	25	25	35	50	25	-
	(要したグリコール酸の量 (部))	(2.9)	(1.9)	(3.0)	(1.5)	(1.8)	(3.0)	(3.0)	(3.0)	(2.5)	(2.4)	(3.0)	(-)
	粘度平均分子量	113000	120000	88000	76000	77000	98000	240000	79000	95000	95000	42000	88000
	水溶状態	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	pH値	5.9	6.8	7.3	8.0	7.4	7.5	7.2	7.5	7.0	6.5	7.4	6.2
	整髪力 (カルリテンション)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	フレーキング	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B

【0112】表2の結果から、3級アミノ基含有単量体を含まない共重合体は、3級アミノ基含有単量体を含む共重合体に比べて水溶状態およびフレーキング現象において、やや劣ることがわかる。

実施例8でえた共重合体液 (樹脂固形分30%)

7.0部

油剤 (ジメチルポリシロキサン)

0.3部

エタノール

42.6部

香料

0.1部

をエアゾール容器中に入れ、噴射剤として

LPG

50.0部

を圧入してエアゾール組成物をえた。

【0115】えられたエアゾール組成物を用いて市販の整髪用エアゾール化粧料の使用経験がある男性5名、女性5名を対象にその使用感について、以下の基準にもとづきモニターテストを行なった。結果を表3に示す。

【0116】(評価基準)

A: 艶があり、毛髪に滑らか感がある。

B: 艶があり、毛髪に滑らか感がややある。

C: とくになにも感じない。

40 【0119】

実施例8でえた共重合体液 (樹脂固形分30%)

7.0部

ポリエーテル変性シリコーン

0.5部

エタノール

30.0部

精製水

62.3部

香料

0.2部

えられた整髪用セットローションを用いて、市販の整髪用セットローションの使用経験のある男性5名、女性5名を対象にその使用感について、以下の基準にもとづきモニターテストを行なった。結果を表3に示す。

【0120】(評価基準)

【0113】用途例1

下記の成分を混合し、整髪用エアゾール化粧料をえた。

【0114】

D: べたついて感触がわるい。

【0117】表3に示された結果から、Cのレベルが市販品の整髪用エアゾール化粧料と同じレベルであるので、えられた共重合体を含む整髪用エアゾール化粧料は艶があり、毛髪に滑らか感のあるすぐれた使用感を有するものであることがわかる。

【0118】用途例2

下記の成分を混合し、整髪用セットローションをえた。

40 【0119】

A: 艶があり、毛髪に滑らか感がある。

B: 艶があり、毛髪に滑らか感がややある。

C: とくになにも感じない。

D: べたついて感触がわるい。

50 【0121】表3に示された結果から、Cのレベルが市

21

22

販品の整髪用セットローションと同じレベルにあるの
で、えられた共重合体を含む整髪用セットローションは
艶があり、毛髪に滑らか感のあるすぐれた使用感を有す

るものであることがわかる。

【0122】

【表3】

表 3

用途例 番号	使用感 (人)			
	A	B	C	D
1	4	4	2	0
2	4	5	1	0

【0123】

【発明の効果】本発明の整髪用樹脂組成物を使用する
と、すぐれた整髪効果を呈する整髪剤を製造することが

できる。

【0124】また、本発明の整髪用樹脂組成物は本発明
の製法により製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 08 F 220/56

C 08 F 220/56

220/60

220/60

C 08 L 33/24

C 08 L 33/24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.